

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

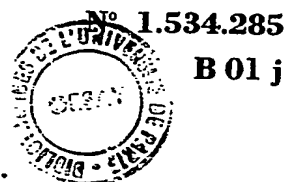
SERVICE

de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

## BREVET D'INVENTION

P.V. n° 117.851

Classification internationale :



B 01 j

Capsules à double paroi et procédé d'obtention de ces capsules.

Société dite : THE NATIONAL CASH REGISTER COMPANY résidant aux États-Unis d'Amérique.

Demandé le 16 août 1967, à 10<sup>h</sup> 31<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré par arrêté du 17 juin 1968.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 30 du 26 juillet 1968.)

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 23 novembre 1966, sous le n° 596.447, aux noms de MM. William Henry BREEN et Gloria Frances SIRINE.)

La présente invention a pour objet un procédé de fabrication de capsules à double paroi selon la technique de polymérisation et de coacervation interfaciales.

Une application typique de cette technique de coacervation est décrite dans le brevet français n° 1.165.805 du 25 juin 1954 selon lequel un liquide non miscible à l'eau, l'huile par exemple, contient en dissolution une substance active telle qu'un colorant ou un précurseur de colorant, substance qui est dispersée dans un sol d'au moins deux polymères comme la gélatine et la gomme arabique qui possèdent des charges électriques contraires. La préparation de ce milieu peut s'effectuer en deux phases, par exemple par dispersion de l'huile dans un sol d'un des polymères et mélange de cette dispersion dans un sol de l'autre polymère. Dans tous les cas, on prépare un ensemble qui comporte les constituants et les propriétés suivantes :

Une phase aqueuse continue qui sert de véhicule; une substance non miscible à l'eau est dispersée dans cette phase; la phase aqueuse continue ou le véhicule contient, en dissolution, deux polymères de charge électrique potentielle opposée; après modification appropriée du système, par exemple par adjonction d'un sel, par réglage du pH ou par d'autres moyens, les polymères sont amenés à prendre un état de charge opposée, à réagir réciproquement et à former un coacervat susceptible de recouvrir et d'encapsuler les particules de la substance non miscible à l'eau, sur agitation de l'ensemble. Cette matière non miscible à l'eau constitue la phase interne ou de noyau des capsules.

Un avantage important de cette technique consiste en ce que les produits qui sont volatiles, nécessitant un isolement physique ou sujets à une oxydation, peuvent être ainsi protégés jusqu'au moment de l'utilisation, c'est-à-dire au moment où les capsules sont brisées ou extraites en vue de libérer

la phase interne. Un autre avantage très important consiste en ce que l'encapsulation peut être effectuée en masse, économiquement et avec une très grande rapidité.

Les substances solubles dans l'eau, comme les colorants solubles ou les précurseurs de colorants solubles, peuvent être dissous dans la phase interne, mais si cette dernière est elle-même soluble dans l'eau ou si elle réagit avec l'eau, par exemple si elle peut être soumise à une hydrolyse, une telle technique a l'inconvénient que les gouttelettes de la phase interne sont sujets à une détérioration plus ou moins prononcée, c'est-à-dire qu'ils se dissolvent partiellement ou complètement ou s'hydrolysent avant l'encapsulation ou avant que le dépôt de coacervat ne soit capable de protéger la phase interne. De plus, la couche de coacervat contient de l'eau jusqu'à ce que les capsules aient été séchées et l'eau qui se trouve dans les parois capsulaires est alors inoffensive.

Le brevet français n° 1.226.181 du 2 juin 1959 décrit une technique de double encapsulation dans laquelle un monomère est dissous dans la phase interne, ce monomère étant choisi de façon que son polymère soit insoluble dans cette phase interne. Celle-ci, contenant le monomère, est dispersée dans un sol de produits polymères sélectionnés de manière à fournir un coacervat. La polymérisation du monomère est produite et, comme le polymère résultant est insoluble dans la phase interne, il émigre sur l'interface entre la phase interne et le véhicule aqueux pour former un dépôt. Ensuite, les particules de la phase interne ainsi pré-déposée avec un polymère, sont déposées par coacervation et revêtement des particules par le coacervat.

Cette dernière méthode présente l'avantage de fournir des parois capsulaires très solides, mais si elle est appliquée à une phase interne sensible à l'eau, elle a l'inconvénient d'une faible vitesse de

polymérisation et/ou d'une diffusion du polymère à l'interface entre la phase interne et le véhicule aqueux.

Selon le procédé conforme à la présente invention, des particules, globules, gouttelettes ou des particules solides de la phase interne sont pré-déposés très rapidement dans un véhicule aqueux par une réaction interfaciale entre deux réactifs dont l'un est présent dans le véhicule aqueux et l'autre dans ou sur la phase interne. Ce processus est mis en œuvre :

1° Par dissolution ou dispersion d'un premier réactif approprié dans la phase interne si cette dernière est liquide ou par application sur une surface de ce premier réactif à la phase interne si celle-ci est un solide;

2° Par dissolution ou dispersion d'un second réactif approprié dans le véhicule aqueux dans lequel la phase interne doit être dispersée, ce premier et ce second réactifs étant choisis de manière à réagir très rapidement sur l'interface entre la phase interne et le véhicule aqueux, par un processus de polymérisation interfaciale donnant lieu à un revêtement protecteur des globules ou particules de la phase interne.

Le processus de polymérisation interfaciale est en soi bien connu et il a été décrit dans l'ouvrage de Morgan « Condensation Polymers », Volume 6 de « Polymér Reviews » publié en 1965 par Interscience Publishers. Dans un tel procédé, un réactif monomère, tel que la diamine, est dissous dans un premier solvant, par exemple l'eau, et la solution est mise en contact avec une solution d'un second réactif monomère, comme le chlorure diacylique, dans un solvant tel qu'un solvant organique qui est non miscible au premier solvant. Les deux réactifs monomères réagissent à l'interface de manière à former un polymère de condensation. Le procédé peut naturellement être appliqué à des oligomères au lieu des monomères.

Le processus de la polymérisation interfaciale ou de la polycondensation interfaciale a déjà été proposé pour l'encapsulation de gouttelettes d'eau contenant des enzymes dissoutes dans l'eau, gouttelettes qui sont dispersées dans un liquide organique non miscible à l'eau, comme l'éther par exemple. (Voir : Chang « Semipermeable Microcapsules » publié dans « Science » 146, 524-525, 1965). Suivant l'un des exemples de cette publication, de la 1,6-hexanediamine est dissoute dans une solution aqueuse d'une enzyme, qui est dispersée dans l'éther et l'on ajoute du chlorure sébacoylé. De même, le brevet britannique n° 950.443 indique que des poudres magnétiques contenant du chlorure téréphtaloyle ont été formées en une pâte avec de l'acétone et de la cire, ajoutée ensuite à du glycol d'éthylène pour encapsuler du fer dans le poly-

téréphtalate d'éthylène qui se forme par polycondensation interfaciale.

Pour le but qu'on se propose d'atteindre ici, il faut que le milieu interfacial (c'est-à-dire le monomère dissous ou dispersé dans la phase interne et le monomère dissous dans la phase aqueuse) réagisse avec suffisamment de rapidité pour donner un revêtement protecteur d'encapsulation avant qu'une détérioration inacceptable se manifeste dans la phase interne. Le milieu utilisé et décrit plus loin satisfait à ces exigences. Le pré-dépôt du polymère produit sur l'interface, bien qu'il ne donne pas un revêtement durable, est efficace pour protéger la phase interne jusqu'à ce qu'elle puisse être déposée plus rationnellement par coacervation.

Conformément à l'invention, le procédé de fabrication de capsules à double paroi, comprend l'opération de dispersion dans un véhicule aqueux de très fines particules de la substance à encapsuler, qui est par ailleurs sensible ou sujette à une détérioration au contact de l'eau et qui est associée intimement avec un premier réactif, tandis que dans le véhicule aqueux est dissous un second réactif; ces deux réactifs étant sélectionnés de manière à pouvoir réagir l'un avec l'autre à l'interface entre ladite substance dispersée et le véhicule en vue de constituer un revêtement continu de polymère protecteur autour des globules ou particules, suivi d'une opération d'encapsulation des globules ou particules ainsi revêtues par un coacervat d'une matière polymère hydrophile. Le véhicule aqueux peut contenir en dissolution les produits polymères voulus pour assurer une coacervation, par exemple de la gélatine et de la gomme arabique. Après l'opération de polymérisation interfaciale, on règle le pH de l'ensemble ou bien l'on ajoute un sel approprié ou encore le tout peut être modifié par tout autre moyen pour déclencher la coacervation et l'encapsulation. Le revêtement ainsi appliqué est plus dur et plus durable que le pré-revêtement du polymère produit à l'interface. Néanmoins, ce pré-revêtement est satisfaisant pour protéger la phase interne contre les attaques de l'eau et il est formé si rapidement que la phase interne se trouve être soumise à très peu de détérioration une fois qu'elle est introduite dans l'ensemble.

Les globules ou particules de la phase interne pré-déposés peuvent être séparés du milieu aqueux par flottage par exemple suivie d'une décantation, pour être ensuite transférés au milieu de coacervation. Toutefois, il est préférable d'introduire la phase interne dans le coacervat potentiel et d'effectuer en séquences rapides le pré-dépôt et la coacervation dans le même milieu.

De cette façon, les produits encapsulés, comme les colorants, les précurseurs de colorants ou des insecticides qui sont solubles dans l'eau ou réagissent avec l'eau, peuvent être encapsulés dans un mi-

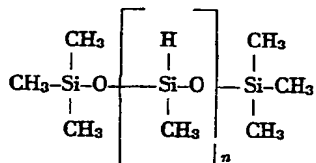
lieu aqueux sans dommage important. Le dépôt de coacervat final des capsules peut être durci et rendu imperméable par tout procédé connu par exemple par traitement à la formaldéhyde, etc.

Les exemples suivants permettent de suivre plus spécifiquement le déroulement du procédé selon l'invention.

**Exemple 1.** — 0,75 g de méthyle-triméthoxy-silane sont dissous dans 150 g de di-isocyanate de toluol, ce qui constitue la phase interne des capsules finales. Le di-isocyanate de toluol, sous forme de capsules produites par coacervation, est très utile à titre de composant de systèmes de polyuréthane, mais il peut être facilement hydrolysé par l'eau. Cette phase interne, sensible à l'eau, est dissoute dans 400 millilitres (ml) d'eau distillée à 40 °C, eau qui contient 0,75 g de silanolate triméthyle de monodinium  $(\text{CH}_3)_3\text{Si-O-Na}$ . Le mélange est agité jusqu'à obtention de la dimension voulue de gouttelettes. Une polymérisation interfaciale en résulte, formant une mince peau protectrice autour des gouttelettes de la phase interne pendant environ 15 à 30 secondes et avant qu'une hydrolyse notable soit réalisée.

La dispersion des gouttelettes de phase interne pré-déposées sont diluées jusqu'à un volume total de 600 à 800 ml avec de l'eau distillée ou déionisée, à 38-40 °C. On ajoute à cela un sol de 20 g de gélatine de peau de porc (dont le point iso-électrique est 8-9) dans 160 ml d'eau à 50 °C, suivi par une solution aqueuse de 20 g de gomme arabique dans 160 ml d'eau à 50 °C. On règle le pH à 4,5 à 4,8 et à ce moment, un coacervat complexe est formé et déposé autour des particules pré-déposées. On refroidit l'ensemble de manière à geler le coacervat, puis on abaisse la température à 10 °C et l'on ajoute 10 ml de glutaraldéhyde aqueuse à 25 %, puis le tout est agité encore pendant la nuit avec réchauffage progressif jusqu'à la température ambiante. Les capsules ainsi obtenues sont ensuite durcies et séchées.

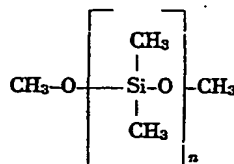
**Exemple 2.** — 0,15 g d'un polymère de silicone liquide, dont la formule est :



sont dissous dans 150 g de di-isocyanate de toluol et la solution est dispersée dans 600 ml d'eau distillée, avec pH de 10 et une température de 38 °C, l'eau contenant en dissolution 0,15 g de silanolate triméthyle de monosodium. L'ensemble est agité pour obtenir la dimension voulue de gouttelettes. Après 30 secondes environ, une fine peau se forme par une réaction de liaison transversale du polymère

silicone avec le silanolate. Les capsules résultantes sont ensuite soumises à la mise en capsules par un coacervat, à la manière habituelle, par exemple comme dans l'exemple 1.

**Exemple 3.** — 100 g de fluoréscéine disodium sont dispersés dans une solution à 1 % d'éther de pétrole, d'un fluide linéaire polymère diméthyle silicone, dont le degré moyen de polymérisation est 100 et possédant deux groupes méthoxy par molécule. Ce polymère a la formule suivante :

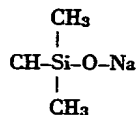


$n$  étant aux environs de 100. L'éther de pétrole a un point d'ébullition compris entre 30 et 60 °C. Il est évaporé de la solution résultante sous forme de fluoréscéine disodium solide finement divisée revêtue de polymère silicone. Cette fluoréscéine est alors dispersée dans une solution de 1 g de silanolate triméthyle de monosodium dans 500 ml d'eau distillée à 40 °C. Une peau protectrice se forme très rapidement. Les capsules obtenues sont alors encapsulées dans un coacervat, à la manière habituelle.

**Exemple 4.** — On place dans un moulin à boulets 100 g de fluoréscéine disodium finement divisée et 1 g de diméthyle silicone fluide (à 25 centipoises), polymère ayant un degré moyen de polymérisation de 50 et en moyenne trois groupes méthoxy par molécule. On traite jusqu'à ce que toutes les particules de fluoréscéine soient recouvertes de façon égale avec le silicone. Cette fluoréscéine est ensuite dispersée dans 500 ml d'eau à 40 °C dans laquelle est dissous 1 g de silanolate triméthyle de monosodium. Une peau protectrice est formée rapidement autour des particules de fluoréscéine et les capsules obtenues sont à leur tour encapsulées à la manière habituelle.

**Exemple 5.** — Le processus de l'exemple 4 est répété dans ce cas, sauf qu'au lieu de fluoréscéine on emploie du bichromate de sodium.

Dans les exemples ci-dessus, le réactif dissous dans la phase interne était le silanolate triméthyle de monosodium dont la formule est :



D'autres sels alcalins métalliques (par exemple des sels de potassium et de lithium) peuvent être utilisés et un ou plusieurs groupes méthyle peuvent être remplacés par des groupes alcoylés plus élevés pourvu que la solubilité dans l'eau des réactifs

ne soit pas trop altérée. Par exemple, un, deux ou les trois groupes méthyles peuvent être remplacés par le groupe éthyle.

Les réactifs considérés dans les exemples et qui sont dissous dans ou placés sur la phase interne sont des siloxanes de réaction, qui peuvent être des monomères (exemple 1) ou des polymères (exemples 2, 3, 4 et 5).

#### RÉSUMÉ

Capsules à double paroi et procédé d'obtention de telles capsules, comprenant un noyau en substance sensible à l'eau, une membrane en un polymère produit par réaction interfaciale entourant ledit noyau, membrane elle-même entourée par un revêtement de coacervat d'un polymère; ledit procédé et les dites capsules étant caractérisés par les points suivants, considérés soit isolément, soit en combinaison :

a. Dispersion dans un véhicule aqueux de fines particules ou globules d'une substance à encapsuler sensible à l'eau ou sujette à se détériorer au contact de l'eau et intimement associée avec un premier réactif, tandis que dans le véhicule aqueux est dissous un second réactif; les deux réactifs en question étant choisis de manière à pouvoir réagir l'un avec l'autre à leurs faces communes entre la substance dispersée et le véhicule, de manière à former un revêtement continu de polymère protec-

teur autour desdits globules ou particules, puis encapsulation des globules ou particules au moyen d'un coacervat de matière polymère hydrophile;

b. Le véhicule aqueux contient en dissolution une matière polymère hydrophile et la coacervation est conduite dans la solution après que le revêtement polymère protecteur soit formé autour des globules ou particules;

c. Les globules ou particules munis de leur enveloppe protectrice en polymère sont récupérés du véhicule aqueux et introduits dans une solution aqueuse de matière polymère hydrophile dans laquelle la coacervation est ensuite produite;

d. Le second réactif dissous dans le véhicule aqueux est par exemple un silanolate trialkylé à faible poids moléculaire et le premier réactif est un siloxane qui peut polymériser avec ledit silanolate;

e. Le second réactif est le silane triméthoxyméthylque;

f. Le premier réactif est un poly siloxane ayant des groupes réagissant avec le premier réactif;

g. Le premier réactif est par exemple le silanolate triméthylque de sodium.

Société dite :

THE NATIONAL CASH REGISTER COMPANY

Par procuration :

Ed. OELSCHLAGER

